

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**Treatment and preparation of the surface of a substrate, e.g. silicon, surface for direct bonding techniques**

Patent Number: FR2794891  
Publication date: 2000-12-15  
Inventor(s): GIRARDIE LIONEL  
Applicant(s): GIRARDIE LIONEL (FR)  
Requested Patent: ☐ FR2794891  
Application Number: FR19990007686 19990614  
Priority Number(s): FR19990007686 19990614  
IPC Classification: H01L21/302; H01L21/265; H01L21/324; C23F1/02; B08B3/08  
EC Classification: C09J5/02, H01L21/306, H01L21/762D8  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

Processes for the preparation of substrates for direct adhesion techniques, e.g. following use of the substrate to transfer a thin film onto another substrate, involves changing the order or modifying the parameters of stages involving high temperature annealing with hydrogen, selective chemical etching, and particular smoothing and cleaning techniques for direct bonding of substrates. Preparation of the surface of a substrate for different techniques of direct bonding of semiconductor slices, where the substrate has been subjected to cleavage by the implantation of ions creating strong discontinuities of the surface (2) between its center and its periphery above a zone (4) of point faults of thickness less than 20 microns in the depth of the silicon body, comprises the following stages: (a) selective chemical etching (I) using a mask to etch a height of peaks and other discontinuities below 20 microns ; (b) selective chemical etching (II) using gases to etch peaks and other discontinuities of thickness below 5 microns with selectivity of  $10^{6 > 1}$ ; (c) high temperature annealing; (d) smoothing by plasma-assisted etching using gases or by chemical-mechanical polishing to thickness less than 20 nm, to obtain a depletion layer (3) (e) cleaning after smoothing; and (f) cleaning before bonding. Independent claims are given that describe similar processes with changes in the order of, or modification of the parameters of, the above stages.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 14.06.99.

③ Priorité :

④ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 15.12.00 Bulletin 00/50.

⑤ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦ Demandeur(s) : GIRARDIE LIONEL — FR.

⑧ Inventeur(s) : GIRARDIE LIONEL.

⑨ Titulaire(s) :

⑩ Mandataire(s) :

⑪ PREPARATION DE SUBSTRATS AUX TECHNIQUES DE COLLAGE DIRECT.

⑫ Préparation de substrats aux techniques de collage  
direct.

Procédé de traitement et de préparation de surface d'un  
substrat aux différentes techniques de collage direct de  
substrats après que ce substrat ait servi ou pas au transfert  
de film mince sur un autre substrat ou pour le préparer à de  
nouvelles applications par collage direct. Le procédé se pré-  
sente sous forme de cycle variable selon les caractéristi-  
ques des plaques à conditionner. La technique proposée  
est d'alterner l'ordre ou de modifier certains paramètres  
spécifiques d'étapes comprenant un recuit haute tempéra-  
ture d'hydrogène, une technique de gravure chimique sélec-  
tive utilisant un masque, une technique de gravure chimique  
de sélectivité de 10<sup>5</sup> : 1, une technique particulière de lissa-  
ge et des nettoyages spécifiques au collage direct de subs-  
trats.

FR 2 794 891 - A1



## Description

### DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention concerne un procédé de traitement et de préparation de surface d'un substrat pour que ce dernier corresponde à des caractéristiques spécifiques aux différentes techniques de collage direct de tranches de semiconducteur. Le substrat à traiter peut être une plaque de silicium après que cette dernière soit le résultat d'une séparation entre un film mince de silicium transféré sur un substrat après un collage direct des tranches à fin d'en réaliser un film mince de  
10 semiconducteur monocristallin sur isolant selon différents types de procédé d'élaboration .

### SUPPORT DE L'INVENTION

La fabrication de film mince monocristallin sur isolant se fait à l'aide de différents  
15 procédés d'élaboration dont certains utilisent des méthodes de collage de deux tranches semiconducteurs . Ces techniques par collage direct de deux plaques ont pour objet de transférer un film mince de silicium monocristallin sur un autre substrat. Ces techniques de production des films minces sur isolant diffèrent les unes des autres par des méthodes de création de zone de séparation dans le matériau ou sans zone de clivage. A titre d'exemple on ne citera que trois des techniques  
20 existant à ce jour opérant une séparation dans le matériau massif à savoir la technique par implantation d'hydrogène de Michel Bruel décrite dans le brevet de référence FR 2681 472, la technique par création d'au moins deux zones de porosité par Takao Yonehara et al illustrée dans le brevet de référence JP 7302889A et une technique d'implantation d'ions par immersion dans un plasma d'hydrogène présentée dans un brevet de référence US 5,653,811 de Chan complétée par une  
25 technique de séparation à température ambiante de Cheung.

Pour la compréhension de la présente invention il est nécessaire de rappeler certains aspects des techniques précitées. La réalisation de film mince de semiconducteur monocristallin requiert donc l'utilisation de méthodes de collage de deux substrats. Etant donné les besoins du marché en  
30 film mince sur isolant pour des applications de plus en plus orientées vers des produits grands publics , il apparaît donc une nécessité de réduire le coût de fabrication de ces nanostructures en réutilisant le substrat clivé pour en répercuter la baisse des coûts de production. Les méthodes de séparation du film mince transféré du substrat originel requiert donc la réutilisation de ce substrat comme nouvelle tranche de semiconducteur pouvant servir à nouveau soit de plaque support ou  
35 raidisseur soit de plaque ayant la zone de clivage. Le prix des nanostructures dépend donc du prix des tranches neuves qui est la matière première et de la capacité à réutiliser la tranche clivée. L'évolution

rapide de ce marché conduit les fabricants à envisager un prix du silicium sur isolant en dessous de trois fois le coût d'une plaque neuve. D'où la nécessité de chercher des techniques à coûts maîtrisés pour rendre les plaques clivées aptes à nouveau pour des procédés d'élaboration du film sur isolant par collage direct pour répercuter l'économie d'une plaque neuve. Nous allons présenter brièvement ces techniques de séparation pour élaborer un film mince sur isolant.

La technique par Dr. Michel Bruel requiert l'utilisation de deux substrats qui peuvent être des tranches de silicium monocristallin dont les surfaces présentent des caractéristiques particulières en terme de planéité et de contamination comme toutes tranches de silicium utilisées pour faire un collage direct. Les deux substrats peuvent être recouvert d'une couche d'isolant qui peut être opérée soit par un dépôt soit par une croissance d'un oxyde thermique. Une des plaques subit une technique d'implantation d'ions hydrogène  $H^+$  par un implantateur d'ions que l'on qualifiera de standard pour des doses et une énergie qui varient en fonction de l'épaisseur du film à transférer et de l'épaisseur de l'isolant. Cette implantation d'hydrogène dans le silicium a pour but de créer des zones de cavité qui à une température d'implantation donnée ne coalescent pas de façon à coller ultérieurement par des méthodes différentes le deuxième substrat servant ici de raidisseur. L'implantation des ions hydrogène conduit selon des études menées au LETI à la formation de sites interstitiels et de complexes  $Si-H_x$  dans les cavités. Après le collage des deux tranches, il sera nécessaire d'apporter une énergie d'activation pour faire le clivage en utilisant un recuit entre 400 et 500 °C sous atmosphère d'azote de façon à faire diffuser de l'hydrogène implanté au-delà des complexes  $Si-H_x$  dans des petites cavités où se forment des composées de molécules d'hydrogène  $H_2$  et autres complexes  $Si-H_x$  après ségrégation. Plusieurs types de défauts sont engendrés par l'implantation mais seules les cavités orientées (100) seraient responsables de la séparation. Ces cavités au départ de quelques nanomètres croissent selon le plan cristallographique parallèle à la surface des tranches pour des raisons de contraintes et se regroupent autour de la zone d'implantation  $R_p$  laquelle varie en fonction de l'énergie d'implantation, c'est à dire que les cavités se développent selon le gradient de concentration en hydrogène et non selon un plan cristallographique préférentiel. Avec l'apport en énergie du recuit, la pression dans ces cavités croît fortement et conduit celles-ci d'abord à une coalescence des cavités puis à un regroupement autour de la profondeur d'implantation  $R_p$  : des microfissures parallèles à la surface atteignant des épaisseurs de quelques microns apparaissent et les cavités par effet de surpression éclatent. Le transfert du film mince est ainsi opéré par la séparation de la structure comportant la couche d'isolant dont la surface est collée au raidisseur et le film de silicium monocristallin. La rugosité mesurée par AFM ( Atomic Force microscopy ) sur la surface des tranches après séparation est comprise entre 50 et 66 nm (nanomètres) RMS ( de l'anglais Roughness Mean Square ) et varie selon les doses et l'énergie d'implantation mise en jeu. Suivant les doses et l'énergie d'implantation il y a plus ou moins de création de défauts dans la zone de clivage et au-delà de cette dernière dans le silicium massif d'où la nécessité de la maîtrise des points de fonctionnement

de ce procédé en déterminant les doses et l'énergie d'implantation adéquates. La plaque ainsi clivée doit donc être traitée pour être réutiliser comme nouveau substrat selon une technique faisant partie de la présente invention.

La technique par création d'au moins deux zones de porosité par Dr.Takao Yonehara et al requiert le collage de deux substrats dont l'un sert de support pour le transfert. La plaque servant au clivage subit un traitement pour rendre poreux le matériau cristallin en deux parties à savoir que le silicium a d'abord une couche de faible porosité de l'ordre de  $13\text{ }\mu\text{m}$  ( micromètre ) d'épaisseur , puis une deuxième couche en profondeur épaisse de  $3\text{ }\mu\text{m}$  avec une porosité trois fois supérieure à la précédente. Ces différences de porosité successives se réalisent au moyen d'une modification du courant d'anodisation. Une croissance par épitaxie est effectuée sur la première couche poreuse de  $13\text{ }\mu\text{m}$  à fin de réaliser le film mince ainsi que la couche isolante par croissance d'oxyde thermique de la couche épitaxiée réalisant de fait le film mince et l'isolant. Un collage direct est opéré pour souder la surface épitaxiée à la surface de la plaque support pour en réaliser la nanostructure. La séparation s'opèrent à température ambiante avec l'aide d'une lame et d'effet piézoélectrique entre autre et permettant d'en séparer les deux couches poreuses. Le clivage serait dû à la différence de porosité des deux couches et à l'état de contrainte exercée entre ces deux types de porosité : de fait la plaque recouverte d'une couche poreuse de  $3\text{ }\mu\text{m}$  ainsi clivée pourra être réutilisée dans cette technique d'obtention de film mince sur isolant après un procédé de traitement de sa surface faisant l'objet de la présente invention.

La technique d'implantation d'ions par immersion dans un plasma d'hydrogène du Dr.Chan se pratique à des doses plus élevées que dans le cas d'une implantation d'ions par une source variant selon le type d'implanteur choisi à cette fin. A titre d'exemple pour illustrer cette différence la dose usuelle par la première technique présentée du Dr.Bruel requiert des doses d'ions  $\text{H}^+$  inférieures à  $2.10^{17}$  atomes/ $\text{cm}^2$  alors que la technique selon Dr.Chan demande des doses d'ions  $\text{H}^+$  supérieures à  $2.10^{17}$  atomes/ $\text{cm}^2$  . Cette différence permettra en outre de réaliser un clivage dans le silicium massif à une température ambiante et donc ne nécessitant pas d'un apport en énergie. Ce phénomène a été d'ailleurs observé par Dr.Thierry Poumeyrol , lequel a montré qu'une dose d'ions  $\text{H}^+$  supérieure à  $2.10^{17}$  atomes/ $\text{cm}^2$  implantée conventionnellement par une source à filament conduit à la température d'implantation à une fracture dans le matériau et ceci sans apport en énergie. Cette nouvelle technique d'implantation d'ions  $\text{H}^+$  par immersion des tranches dans un plasma d'hydrogène requiert l'utilisation de points de fonctionnement en fonction des épaisseurs de films à transférer et utilise comme paramètres une énergie d'implantation et une dose d'ions suivant les transferts de film à opérer. Cette méthode commence par un dépôt ou une croissance d'une couche d'isolant suivi d'une implantation par immersion dans un plasma avant le collage direct à un substrat . Les deux surfaces seront immergées dans un autre plasma pour en établir une force de collage et donc de cohésion des surfaces. Cette étape est importante dans ce procédé étant donné que la technique de clivage est liée autant à la méthode d'implantation qui crée des microfissures dans le silicium qu'à l'énergie

d'activation engendrée par le collage par plasma. La séparation est opérée à l'aide d'une instrumentation présentant une force mécanique à l'aide entre autre d'une lame et d'un flux d'azote au niveau des fractures engendrées par la technique pertinente d'implantation par immersion dans un plasma. Le collage par plasma est alors activé de sorte que les forces de cohésion des deux surfaces des substrats mis en contact soient plus fortes que la force de cisaillement entre autre engendrée par le clivage dans la zone fracturée du silicium. Ainsi sans apport d'énergie on sépare une tranche du film de silicium qui se retrouve transférer sur l'autre substrat. D'après des mesures de non uniformité il apparaît que la surface du film transféré présente une rugosité inférieure à 4 nm RMS. Ainsi la tranche clivée pourra être réutilisée dans ce procédé à condition qu'elle subisse le traitement selon le procédé de la présente invention.

Il apparaît des techniques précitées que la surface des tranches clivées requiert un traitement approprié pour rendre à la fois le matériau et sa surface apte à un nouveau collage direct quelle que soient les méthodes employées. Etant donné que la nanostructure de film mince sur isolant possède un état de contrainte conséquent et que le collage direct des substrats exige des états de surface particuliers à savoir un niveau de contamination inférieur à 1 ppb ( partie par billion ), une densité de particules de diamètre supérieur à 0,2  $\mu\text{m}$  voisine de zéro et une rugosité proche de 0,1 nm RMS, des paramètres de planéité tels que le bow, le warp, le TTV, le rolloff correspondant à des valeurs voisines de celles obtenues pour des tranches de silicium de qualité prime, il apparaît nécessaire d'éviter d'augmenter la flèche des substrats par l'utilisation de procédé qui augmente l'état de contrainte du matériau. D'autre part le matériau de silicium ne doit pas présenter après traitement un niveau de défauts cristallins supérieur au niveau des plaques neuves comme des fautes d'empilement, des précipités d'oxygène, des densités de dislocations entre autre. C'est pourquoi la présente invention a pour objet de démontrer la mise en œuvre d'un procédé par étapes successives à coûts maîtrisés sans augmenter le stress de la tranche à recycler. Les trois techniques d'élaboration de film mince sur isolant occasionnent des défauts de surface différents selon la méthode de clivage opérée à savoir que la technique par implantation d'ions  $\text{H}^+$  rend une surface très discontinue présentant à la périphérie de la plaque des pics alors que son centre en est creusé. La technique de séparation par différence de porosité conduit à des défauts dans le silicium dont il faut éviter de les faire diffuser. La technique par implantation d'ions par immersion dans un plasma présente un état de contrainte conséquent et suite aux effets des cavités créées des discontinuités en périphérie de la tranche, ceci demandant d'éviter de creuser la surface du silicium en son centre sans en augmenter la contrainte du matériau par un coût de mise en œuvre le plus modeste possible.

Le problème posé est de maîtriser un procédé variable constitué de cycle d'étapes d'élaboration dont la mise en œuvre et les propriétés de chacune des étapes soient à la fois

complémentaires et nécessaires pour en fixer le coût d'exploitation et rendre le substrat apte au collage direct quel que soit la méthode employée pour produire un film mince sur isolant. D'autre part étant donné que chacune de ces méthodes pour film mince sur isolant occasionne des défauts dissemblables et requiert les mêmes caractéristiques du substrat lors de son utilisation, d'où la

5 nécessité d'apporter une solution qui satisfasse tout les types de méthodes de production ultérieures. Etant donné que les défauts engendrés par ces méthodes possèdent la particularité commune de défauts localisés à la surface du silicium et que les méthodes d'obtention de film mince sur isolant requièrent entre autre des spécifications en terme de planéité, de terminaison chimique de surface, de rugosité en raison du collage direct, il apparaît que des procédés basés sur le polissage à étapes avec

10 d'abord un tissu dur pour la planarisation suivi d'abrasion sur des tissus de plus en plus souple est une solution envisageable pour reconditionner les tranches de silicium. D'autre part les techniques de polissage sur des épaisseurs de plusieurs microns sont utilisées de façon courante dans l'industrie du secteur et donc maîtrisées. Le polissage de forte épaisseur de silicium permet de planariser tout en abrasant ce qui en fait toute la difficulté à trouver les bons paramètres qui régissent les mécanismes

15 mis en jeu dans cette technique : ceci permettrait de réduire les discontinuités dues aux fractures occasionnées par les cavités dans le silicium massif sans toute fois assurer une rugosité inférieure à 0,2 nm RMS à cause des particules abrasives de taille supérieure aux discontinuités de surface exigées pour des applications de collage direct. Mais le polissage de ce type a des effets négatifs comme le coût d'exploitation, le faible débit, le manque de régularité dû à l'aspect empirique du

20 mécanisme de polissage d'une couche de plusieurs microns, l'écrouissage dû au mécanisme de polissage de planarisation de couches épaisses, l'état de contrainte très élevé et caractérisé par des mesures de stress des tranches ainsi polies, les défauts occasionnés et caractérisés en surface par ce type de polissage comme des rayures et autres marques, la planéité n'en est pas complètement améliorée comme l'ont montré plusieurs études de caractérisation dans lesquelles des paramètres tels

25 que le warp, le TTV ( total thickness variation ), le rolloff prennent des valeurs nettement supérieures aux valeurs obtenues sur des plaques neuves . La caractérisation du monocristal de silicium de ces substrats soumis à un procédé connu et maîtrisé de polissage à étapes sur des épaisseurs supérieures à 5  $\mu\text{m}$  a montré que ce procédé ne permet pas d'améliorer la planéité et que les défauts caractérisés par des méthodes telles que les défauts Wright, SECCO et autres techniques de caractérisation ont

30 donné des valeurs répétées de densité élevée sur des plaques n'ayant pas subi de méthode de clivage auparavant et que les tranches de silicium ayant servi à l'élaboration des films sur isolant présentent une densité de défauts caractérisés du cristal supérieure à celle obtenue avant le traitement de reconditionnement. Les différentes études menées sur le polissage de ce type ont montré que les mécanismes chimiques et abrasifs s'étendent sur une profondeur de silicium qui varie entre 1 et 25

35  $\mu\text{m}$  dans laquelle l'écrouissage et la perturbation de la matrice de silicium sont opérés. Or cette profondeur a les dimensions de la couche de déplétion caractéristique des tranches clivées. De ce



constat sur le bilan d'une technique répandue de polissage de couches de plusieurs microns, il apparaît nécessaire d'établir une nouvelle technique basée sur un cycle comportant des étapes de réduction des défauts cristallins et de lissage des surfaces de silicium comme par exemple un recuit approprié, d'une technique d'abrasion qui lisse la surface sur une profondeur de couche inférieure à 20 nm en utilisant des particules colloïdales de diamètre inférieure à 10 nm dispersées dans une solution abrasive originale, d'attaques chimiques sélectives de la surface pour en réduire les discontinuités à des fins de planarisation et de gravure anisotropique à vitesse contrôlée et à une sélectivité de l'ordre  $10^6:1$ . D'autre part des mesures de flèche et autres paramètres de planéité ont montré que les plaques de silicium après clivage possèdent un profil non pas lié à une plaque neuve ou à la nanostructure obtenue après transfert mais plutôt au profil des tranches de silicium après croissance d'un oxyde thermique. On sait d'ailleurs de travaux publiés qu'une croissance de couches d'oxyde occasionne une augmentation du stress qui serait liée aux mécanismes mis en jeu dans ce procédé. Donc de cette observation, il apparaît évident de réduire des étapes d'oxydation sacrificielle utilisée couramment en microélectronique pour éviter d'augmenter le stress des plaques et la densité de précipités, de dislocations et surtout de fautes d'empilement déjà élevée à cause des implantations d'ions à doses supérieures à  $10^{16}$  atomes/cm<sup>2</sup>. Le procédé de reconditionnement des tranches de silicium ou de préparation aux techniques de collage direct devra avoir une très bonne répétitivité et une adaptation aux caractéristiques particulières de chaque méthode d'obtention de film mince sur isolant. Donc la présente invention propose un procédé à cycle variable mais comportant toujours le même type d'étapes d'élaboration pour des raisons à la fois technologique et de coût d'exploitation pour la mise en œuvre.

#### BRÈVE DESCRIPTION DES SCHÉMAS

- 25 - la figure n°1 est une coupe de tranche clivée montrant à sa surface des discontinuités dues aux différentes méthodes de séparation avec une couche de défauts du silicium qui varie entre 2 et 20  $\mu$ m
- la figure n°2 est une coupe de tranche clivée après certaines étapes de gravure sans recuit du procédé de l'invention dont la couche de défaut est réduite avec une épaisseur qui varie entre 10 et 30 1000 nm
- la figure n°3 est une coupe de tranche après les étapes de recuit et d'abrasion démontrant l'effet de lissage à la surface et l'effet d'enlèvement de la couche de défauts du silicium grâce au recuit et aux techniques d'abrasion de la présente invention

**DÉTAIL DE L'INVENTION**

Suite à la présentation des méthodes d'élaboration de nanostructure et des conditions de traitement des tranches clivées pour que ces dernières puissent être réutilisées comme matériau d'élaboration dans des conditions et des caractéristiques connues et définies, nous proposons de  
 5 mettre en œuvre un procédé à étapes successives selon les critères des plaques au moment du clivage comme suit .

- Un procédé de préparation des surfaces présentant les étapes suivantes :

- a - gravure chimique 1 sélective
- 10 b - gravure chimique 2
- c - recuit à haute température
- d - lissage
- e - nettoyage après lissage
- f - nettoyage de pré collage

15

L'invention se caractérise par l'utilisation d'un masque de gravure pour le traitement des tranches après implantation en ions  $H^+$  (1) à la figure n°1, laquelle a occasionné de fortes discontinuités de surface (2) entre son centre et sa périphérie sur une zone de défauts ponctuels (4) d'une épaisseur inférieure à 20  $\mu m$  en profondeur dans le silicium massif. La couche de déplétion (3)  
 20 sera donc l'objectif de ce procédé. Un mode de fonctionnement est proposé :

a - une gravure chimique 1 sélective se réalise au moyen d'un masque réalisé par lithographie où le dépôt d'une couche de résine dont les caractéristiques permettent de résister à des températures de 90°C et d'attaque chimique va contribuer à masquer le centre des tranches. Le but de cette étape est de créer un masque de protection du silicium au centre de la plaque pendant l'étape  
 25 ultérieure de gravure chimique 1 et ceci à fin d'éviter d'augmenter les discontinuités. La solution utilisée pour une gravure chimique 1 sélective peut être une solution de TMAH ( tri méthyl ammonium hydroxide ) 20% à 90°C selon une vitesse de gravure de 1  $\mu m/min$  ou autre espèces chimiques comme KOH ( hydroxyde de potassium ) ou l'EDP ( ethylenediamine ) pour graver selon les motifs d'un masque les pics engendrés lors du clivage par croissance de cavités créées par  
 30 implantation . La vitesse de gravure devra être suffisamment élevée pour obtenir une sélectivité convenable. Les pics et autres discontinuités de la couche à graver (2) à la figure n°1 ont une hauteur inférieure à 20  $\mu m$ .

b - une gravure chimique 2 selon un procédé présenté dans une autre application de référence 9808103 réalisée sur un équipement décrit dans l'application 9900977 qui permet une  
 35 sélectivité de  $10^6:1$  et comportant une première étape nécessaire à l'enlèvement de la résine restante source de contamination organique . Cette étape est cruciale et permet d'éliminer des défauts de

surface tout en modifiant la rugosité par un lissage. Il s'agit d'une gravure chimique humide utilisant des gaz dissolus selon une méthode de gravure anisotropique. L'épaisseur de gravure est inférieure à 5 µm et la couche de déplétion (3) à figure n°2 est amincie jusqu'à quelques nanomètres et comportant toujours des défauts (4) cristallins. Les propriétés de cette gravure chimique permettent  
 5 de graver en priorité les zones à défauts comme le (4) et la profondeur de couche (3) dans laquelle des défauts subsistent peut être atteinte par le recuit.

c - un recuit à haute température inférieure à 1200°C sous atmosphère d'hydrogène H<sub>2</sub> pendant un temps de recuit à haute température inférieur à 240 minutes à une pression inférieure ou égale à la pression atmosphérique. Ce recuit permet de réduire le nombre de défauts cristallins et de  
 10 lisser la surface sans engendrer de nouveaux défauts. Il permet en outre de réduire les précipités dus à l'implantation et à la croissance thermique d'un oxyde antérieure. Ce recuit permet de réduire les défauts cristallins sur une profondeur inférieure à 6 µm.

d - un lissage qui peut être mis en œuvre par un polissage mécano chimique à l'aide d'une solution abrasive composée d'espèces chimiques oxydantes comme le peroxyde d'hydrogène ou  
 15 autres produits qui peuvent oxyder le silicium, d'espèces chimiques qui peuvent être l'hydroxyde d'ammonium, l'hydroxyde de potassium ou autres espèces chimiques qui attaquent l'oxyde de silicium, d'eau et d'autres espèces chimiques ayant un rôle de catalyseur des réactions successives de dépolymérisation et de polymérisation entre la surface polie et la silice colloïdale dont la taille des  
 20 particules colloïdales sélectionnées selon leur diamètre doit être inférieure à 10 nm. La sélection de ces particules et la solution chimique sont de nature pertinente dans cette invention étant donné le rôle prééminent des réactions chimiques pour contrôler le retrait du silicium par couches de quelques nanomètres. Cette abrasion aura un effet déterminant pour le traitement final de la surface puisque il permet de contrôler l'enlèvement de matière avec une précision importante suivant le maintien du PH et d'une vitesse d'abrasion constante et uniforme sur une épaisseur variant entre 5 et 20 nm mais  
 25 avec une abrasion préférentiellement de 10 nm pour obtenir une rugosité inférieure à 0,1 nm RMS pour atteindre la couche de déplétion (3) montrée à la figure n°3. Une alternative au polissage mécano chimique peut être mise en œuvre pour atteindre la couche de déplétion (3) par une technique de gravure humide assistée par plasma.

f - un nettoyage après lissage mettant en œuvre un procédé décrit dans l'application de  
 30 référence FR 9808153 sur un équipement décrit dans l'application de référence 9900977. Cette étape est nécessaire à fin de pouvoir de réaliser les caractérisations nécessaires à la vérification du bon fonctionnement des étapes précédentes et d'éliminer les particules de silice et autres défauts et contaminants engendrés par le polissage mécano chimique ou les résidus de l'attaque humide par plasma sans en altérer la surface.

35 g - un nettoyage de pré collage composé des étapes suivantes 1 - H<sub>2</sub>O : O<sub>3</sub> 100 ppm (ozone en partie par million soit 1 mg.l<sup>-1</sup>) pendant 5 minutes à 5°C : 2- SC1 [ Standard Cleaning du

RCA par Kern ] (1:1:5) à 80°C pendant 3 min suivi d'un rinçage en eau ultra pure avec moins de 1% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  pendant 3 min : 3 - SC2 [ Standard Cleaning du RCA par Kern ] (1:1:5) à 60°C pendant 3 min avec une injection avec moins de 1% d'acide citrique suivi d'un rinçage de 3 min avec injection de HCl ( acide chlorhydrique ) à 0,0085 M ( $\text{mol.l}^{-1}$ ) : 4 - séchage selon le procédé décrit dans le brevet de référence 9900978. Cette étape est nécessaire à fin de réduire tout type de contaminant sans altérer la surface de la tranche et obtenir des caractéristiques spécifiques au collage direct comme une énergie de surface comprise entre 10 et 60  $\text{dyne/cm}^2$ , un oxyde chimique protégeant le silicium.

10 • Un procédé de préparation des surfaces présentant les étapes suivantes :

- a - recuit à haute température
- b - gravure chimique 2
- c - lissage
- d - nettoyage après lissage
- 15 c - nettoyage de pré collage

Une alternative au précédent procédé est proposée dans le cas où l'implantation en ions  $\text{H}^+$  par une source à filament ou par immersion dans un plasma crée des pics (2) répartis sur toute la surface du silicium (1) d'une hauteur inférieure à 6  $\mu\text{m}$  sur une zone de défauts ponctuels (4) avec une épaisseur inférieure à 20  $\mu\text{m}$  en profondeur dans le silicium massif. La couche de déplétion (3) sera donc l'objectif de ce procédé. Un mode de fonctionnement est proposé :

a - un recuit à haute température inférieure à 1200°C sous atmosphère d'hydrogène  $\text{H}_2$  pendant un temps de recuit à haute température inférieur à 240 minutes à une pression inférieure ou égale à la pression atmosphérique. Ce recuit permet de réduire le nombre de défauts cristallins (4) et de réduire la hauteur des pics (2) la surface sans engendrer de nouveaux défauts par les propriétés de l'hydrogène mises à profit pour modifier l'état de surface. Il permet en outre de réduire les précipités dus à l'implantation et à la croissance thermique d'un oxyde antérieure. Ce recuit permet de réduire les défauts cristallins sur une profondeur inférieure à 6  $\mu\text{m}$ . Selon cette variante de procédé du recuit, la pression, la température et la durée du recuit joue un rôle prédominant pour réduire les discontinuités de surface

b - une gravure chimique 2 selon un procédé présenté dans l'application de référence 9808103 réalisé sur un équipement décrit dans l'application 9900977 qui permet une sélectivité de  $10^6:1$ . Cette étape est cruciale et permet d'éliminer des défauts de surface tout en modifiant la rugosité par un lissage. Il s'agit d'une gravure chimique humide utilisant des gaz dissolus selon une méthode de gravure anisotropique. L'épaisseur de gravure inférieure à 5  $\mu\text{m}$  et la couche de déplétion (3) est amincie jusqu'à quelques nanomètres sans défauts (4) cristallins.

c - un lissage qui peut être mis en œuvre par un polissage mécano chimique à l'aide d'une solution abrasive composée d'espèces chimiques oxydantes comme le peroxyde d'hydrogène ou autres produits permettant d'oxyder le silicium, d'espèces chimiques qui peuvent être l'hydroxyde d'ammonium, l'hydroxyde de potassium ou autres espèces permettant de graver l'oxyde de silicium, d'eau et d'autres espèces chimiques ayant un rôle de catalyseur des réactions successives de dépolymérisation et de polymérisation entre la surface polie et la silice colloïdale dont la taille des particules colloïdales sélectionnées selon leur diamètre est inférieur à 10 nm. La sélection de ces particules et la solution chimique sont de nature pertinente dans cette invention étant donné le rôle prééminent des réactions chimiques pour contrôler le retrait du silicium par couches de quelques nanomètres. Une alternative au polissage mécano chimique peut être mise en œuvre pour atteindre la couche de déplétion (3) par une technique de gravure humide assistée par plasma.

d - un nettoyage après lissage mettant en œuvre un procédé décrit dans l'application de référence FR 9808153 sur un équipement décrit dans l'application de référence 9900977. Cette étape est nécessaire à fin de pouvoir de réaliser les caractérisations nécessaires à la vérification du bon fonctionnement des étapes précédentes et d'éliminer les particules de silice et autres défauts et contaminants engendrés par le polissage mécano chimique ou les résidus de l'attaque humide par plasma sans en altérer la surface.

e - un nettoyage de pré collage composé des étapes suivantes 1 -  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{O}_3$  100 ppm ( ozone en partie par million soit  $1 \text{ mg.l}^{-1}$  ) pendant 5 minutes à  $5^\circ\text{C}$  : 2- SC1 [ Standard Cleaning du RCA par Kern ] (1:1:5) à  $80^\circ\text{C}$  pendant 3 min suivi d'un rinçage en eau ultra pure avec moins de 1% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  pendant 3 min : 3 - SC2 [ Standard Cleaning du RCA par Kern ] (1:1:5) à  $60^\circ\text{C}$  pendant 3 min avec une injection avec moins de 1% d'acide citrique suivi d'un rinçage de 3 min avec injection de HCl ( acide chlorhydrique ) à  $0,0085 \text{ M (mol.l}^{-1}\text{)}$  : 4 - séchage selon le procédé décrit dans le brevet de référence 9900978. Cette étape est nécessaire à fin de réduire tout type de contaminant sans altérer la surface de la tranche et obtenir des caractéristiques spécifiques au collage direct comme une énergie de surface comprise entre 10 et  $60 \text{ dyne/cm}^2$ , un oxyde chimique protégeant le silicium.

\* Un procédé de préparation des surfaces présentant les étapes suivantes :

- a - gravure chimique 2
- b - recuit à haute température
- c - lissage
- d - nettoyage après lissage
- e - nettoyage de pré collage

Une alternative au procédé précédent est proposée pour les surfaces présentant une couche poreuse inférieure à  $5 \mu\text{m}$  à la surface comme c'est le cas par un certain type de méthode de clivage

due à la différence de porosité. La couche de déplétion est cette fois insidieuse car la porosité du silicium induit un déplacement de défauts ponctuels de type (4) en profondeur dans le silicium sur une zone de défauts dont l'épaisseur est inférieure à 20  $\mu\text{m}$ . La nature de la couche de déplétion change mais pas sa profondeur, d'où la nécessité d'utiliser une solution de gravure dont on peut faire varier rapidement la vitesse sans se soucier des écarts de pics entre la périphérie de la tranche et son centre comme c'est le cas avec des méthodes de séparation par création de cavité. Un mode de mise en œuvre est présenté ci-dessous :

a - une gravure chimique 2 selon un procédé présenté dans l'application de référence 9808103 réalisé sur un équipement décrit dans l'application 9900977 qui permet une sélectivité de  $10^6:1$ . Cette étape est cruciale et permet d'éliminer la couche de silicium poreux tout en modifiant la rugosité par un lissage. Il s'agit d'une gravure chimique humide utilisant des gaz dissolus selon une méthode de gravure anisotropique. L'épaisseur de gravure est inférieure à 5  $\mu\text{m}$ . Les propriétés de cette gravure chimique permettent de graver en priorité les zones à défauts que constituent le silicium poreux.

b - un recuit à haute température inférieure à 1200°C sous atmosphère d'hydrogène  $\text{H}_2$  pendant un temps de recuit à haute température inférieure à 240 minutes à une pression inférieure ou égale à la pression atmosphérique. Ce recuit permet de réduire le nombre de défauts cristallins et de lisser la surface sans engendrer de nouveaux défauts. Ce recuit permet de réduire les défauts cristallins sur une profondeur inférieure à 6  $\mu\text{m}$ .

c - un lissage qui peut être mis en œuvre par un polissage mécano chimique à l'aide d'une solution abrasive composée d'espèces chimiques oxydantes comme le peroxyde d'hydrogène ou autres produits permettant d'oxyder le silicium, d'espèces chimiques qui peuvent être l'hydroxyde d'ammonium, l'hydroxyde de potassium ou d'autres espèces chimiques permettant de graver l'oxyde de silicium, d'eau et d'autres espèces chimiques ayant un rôle de catalyseur des réactions successives de dépolymérisation et de polymérisation entre la surface polie et la silice colloïdale dont la taille des particules colloïdales sélectionnées selon leur diamètre est inférieur à 10 nm. La sélection de ces particules et la solution chimique sont de nature pertinente dans cette invention étant donné le rôle prééminent des réactions chimiques pour contrôler le retrait du silicium par couches de quelques nanomètres. Une alternative au polissage mécano chimique peut être mise en œuvre pour atteindre la couche de déplétion (3) par une technique de gravure humide assistée par plasma.

d - un nettoyage après lissage mettant en œuvre un procédé décrit dans l'application de référence FR 9808153 sur un équipement décrit dans l'application de référence 9900977. Cette étape est nécessaire à fin de pouvoir de réaliser les caractérisations nécessaires à la vérification du bon fonctionnement des étapes précédentes et d'éliminer les particules de silice et autres défauts et contaminants engendrés par le polissage mécano chimique ou les résidus de l'attaque humide par plasma sans en altérer la surface.

e - un nettoyage de pré collage composé des étapes suivantes 1 -  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_3$  100 ppm ( ozone en partie par million soit  $1 \text{ mg.l}^{-1}$  ) pendant 5 minutes à  $5^\circ\text{C}$  : 2- SC1 [ Standard Cleaning du RCA par Kern ] (1:1:5) à  $80^\circ\text{C}$  pendant 3 min suivi d'un rinçage en eau ultra pure avec moins de 1% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  pendant 3 min : 3 - SC2 [ Standard Cleaning du RCA par Kern ] (1:1:5) à  $60^\circ\text{C}$  pendant 3 min avec une injection avec moins de 1% d'acide citrique suivi d'un rinçage de 3 min avec injection de  $\text{HCl}$  ( acide chlorhydrique ) à  $0,0085 \text{ M (mol.l}^{-1})$  : 4 - séchage selon le procédé décrit dans le brevet de référence 9900978. Cette étape est nécessaire à fin de réduire tout type de contaminant sans altérer la surface de la tranche et obtenir des caractéristiques spécifiques au collage direct comme une énergie de surface comprise entre 10 et  $60 \text{ dyne/cm}^2$ , un oxyde chimique protégeant le silicium.

10

15

20

25

30

35

## REVENDECATIONS

1 - Procédé caractérisé en ce qu'il consiste en un cycle d'étapes successives de traitement et de  
 5 préparation de surface d'un substrat aux différentes techniques de collage direct de tranches de  
 semiconducteur dont la mise en œuvre dépend du dit substrat ayant subi une technique de clivage par  
 implantation d'ions créant de fortes discontinuités de surface (2) entre son centre et sa périphérie sur  
 une zone de défauts ponctuels (4) d'une épaisseur inférieure à 20  $\mu\text{m}$  en profondeur dans le silicium  
 massif et comportant les étapes suivantes :

- 10 a - une gravure chimique 1 sélective pour graver une hauteur de pics et autres  
 discontinuités de la couche (2) inférieure à 20  $\mu\text{m}$
- b - une gravure chimique 2 humide pour graver une épaisseur inférieure à 5  $\mu\text{m}$  de  
 sélectivité de  $10^6:1$
- c - un recuit à haute température
- 15 d - un lissage réalisé soit par une technique de gravure humide assistée par plasma soit  
 par un polissage mécano chimique sur une épaisseur inférieure à 20 nm pour atteindre la couche de  
 déplétion (3)
- e - un nettoyage après lissage
- f - un nettoyage de pré collage

20

2 - Procédé caractérisé en ce qu'il consiste en un cycle d'étapes successives de traitement et de  
 préparation de surface d'un substrat aux différentes techniques de collage direct de tranches de  
 semiconducteur dont la mise en œuvre dépend du dit substrat ayant subi une technique de clivage par  
 l'implantation en ions créant des pics (2) répartis sur toute la surface du silicium (1) d'une hauteur  
 25 inférieure à 6  $\mu\text{m}$  sur une zone de défauts ponctuels (4) avec une épaisseur inférieure à 20  $\mu\text{m}$  en  
 profondeur dans le silicium massif et comportant les étapes suivantes :

- a - un recuit à haute température
- b - une gravure chimique 2 humide pour graver une épaisseur inférieure à 5  $\mu\text{m}$  de  
 sélectivité de  $10^6:1$
- 30 c - un lissage réalisé soit par une technique de gravure humide assistée par plasma soit  
 par un polissage mécano chimique sur une épaisseur inférieure à 20 nm pour atteindre la couche de  
 déplétion (3)
- d - un nettoyage après lissage
- e - un nettoyage de pré collage

35

3 - Procédé caractérisé en ce qu'il consiste en un cycle d'étapes successives de traitement et de



préparation de surface d'un substrat aux différentes techniques de collage direct de tranches de semiconducteur dont la mise en œuvre dépend du dit substrat ayant subi une technique de clivage par différence de porosité dont la surface est recouverte d'une couche poreuse inférieure à 5  $\mu\text{m}$  sur une zone de défauts d'épaisseur inférieure à 20  $\mu\text{m}$  en profondeur dans le silicium massif et comportant

5 les étapes suivantes :

a - une gravure chimique 2 humide pour graver une épaisseur inférieure à 5  $\mu\text{m}$  de sélectivité de  $10^6:1$

b - un recuit à haute température

10 c - un lissage réalisé soit par une technique de gravure humide assistée par plasma soit par un polissage mécano chimique sur une épaisseur inférieure à 20 nm pour atteindre la couche de déplétion (3)

d - un nettoyage après lissage

e - un nettoyage de pré collage

15 4 - Procédé selon les revendications 1, 2, 3 caractérisé en ce que l'étape de gravure chimique 1 sélective utilise un masque réalisé par lithographie avec une solution de TMAH ( tri méthyl ammonium hydroxide ) 20% à 90°C selon une vitesse de gravure de 1  $\mu\text{m}/\text{min}$  ou autre espèces chimiques comme KOH ( hydroxyde de potassium ) ou l'EDP ( ethylenediamine ) pour graver sélectivement des formes de discontinuités selon les motifs d'un masque.

20

5 - Procédé selon les revendications 1, 2, 3 caractérisé en ce que l'étape de recuit se fasse à une température inférieure à 1200°C sous atmosphère d'hydrogène  $\text{H}_2$  pendant un temps de recuit à haute température inférieur à 240 minutes à une pression inférieure ou égale à la pression atmosphérique

25

30

35

1/1

Figure n° 1

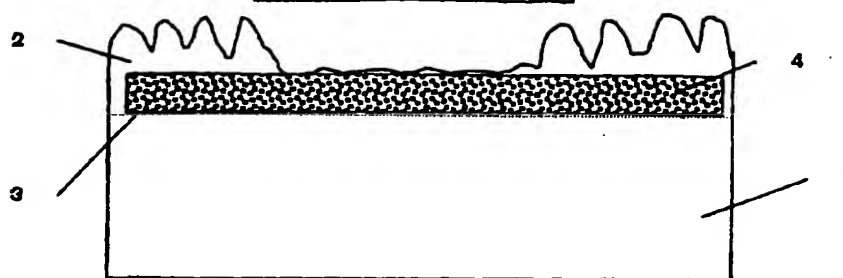


Figure n° 2

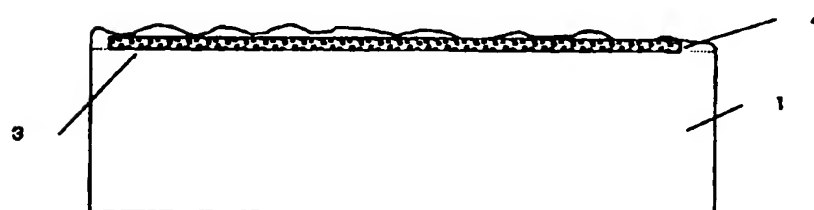


Figure n° 3

